

SÉRIE A 975

N° D'ORDRE :

1803

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. J. BANCELIN

Ancien élève de l'Ecole Normale Supérieure

Agrégé des Sciences physiques

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'ADSORPTION DES CORPS DISSOUS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *26* **Juin 1924** devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN *Président.*

JEAN PERRIN } *Examineurs.*

MAUGUIN }

[*Thèse*] PARIS (V°)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

1924

SÉRIE A 975

N° D'ORDRE :

1803

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. J. BANCELIN

Ancien élève de l'Ecole Normale Supérieure
Agréé des Sciences physiques

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'ADSORPTION DES CORPS DISSOUS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *26* **Juin 1924** devant la **Commission d'examen**

MM. G. URBAIN *Président.*

JEAN PERRIN } *Examineurs.*
MAUGUIN }

PARIS (V°)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

1924

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

MM.

Doyen MOLLARD, *Professeur*. Physiologie végétale.

Doyen honoraire P. APPELL.

Prof. honoraires {

P. PUISEUX.
VÉLAIN.
BOUSSINESQ.
G. PRUVOT.



Professeurs . . .

Emile PICARD	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
KÖRNIGS	Mécanique physique et expérimentale.
GOURSAT	Calcul différentiel et calcul intégral.
HALLER	Chimie organique.
JOANNIS	Chimie (Enseignement P. C. N.)
JANET	Electrotechnique générale.
WALLERANT	Minéralogie.
ANDOVER	Astronomie.
PAINLEVÉ	Mécanique analytique et mécanique céleste.
HAUG	Géologie.
H. LE CHATELIER	Chimie générale.
Gabriel BERTRAND	Chimie biologique.
M ^{me} P. CURIE	Physique générale et radioactivité.
CAULLERY	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
C. CHABRIÉ	Chimie appliquée.
G. URBAIN	Chimie minérale.
Emile BOREL	Calcul des probabilités et Physique mathém.
MARCHIS	Aviation.
Jean PERRIN	Chimie physique
ABRAHAM	Physique.
CARTAN	Mécanique rationnelle.
Cl. GUICHARD	Géométrie supérieure.
LAPICQUE	Physiologie.
GENTIL	Géographie physique.
VESSIOT	Théorie des groupes et calcul des variations.
COTTON	Physique générale.
DRACH	Application de l'analyse à la géométrie
C. FABRY	Physique.
Charles PÉREZ	Zoologie.
Léon BERTRAND	Géologie appliquée et géologie régionale.
LESPIEAU	Théories chimiques.
LEDUC	Physique théorique et physique céleste
RABAUD	Biologie expérimentale.
PORTIER	Physiologie comparée.
DANGEARD	Botanique.
MONTEL	Mathématiques générales.
MAURAIN	Physique du globe
WINTREBERT	Anatomie et physiologie comparées.
DUBOSQ.	Biologie maritime.
HÉROUARD	Zoologie.
Rémy PERRIER	Zoologie (Enseignement P. C. N.)
SAGNAC	Physique théorique et physique céleste.
BLAISE	Chimie organique.
PÉCHARD	Chimie (Enseignement P. C. N.)
AUGER	Chimie analytique.
M. GUICHARD	Chimie minérale.
GUILLET	Physique.
JULIA	Mathématiques générales.
MAUGUIN	Minéralogie.
BLARINGHEM	Botanique.
MICHEL-LÉVY	Pétrographie.

Secrétaire Daniel TOMBECK.

RECHERCHES SUR L'ADSORPTION DES CORPS DISSOUS

INTRODUCTION

1° **Description du phénomène.** — Des remarques expérimentales très anciennes ont nettement montré que la concentration d'une solution aqueuse n'est pas la même au voisinage des surfaces, qui limitent la solution, et dans le sein même du liquide. Il en est d'ailleurs de même pour les gaz, qui, suivant l'expression fréquemment employée, mais quelque peu défectueuse « *se condensent* » sur les parois des récipients, qui les contiennent. Il ne sera question dans la présente étude que des matières dissoutes, nous laisserons complètement de côté la question des gaz, qui nécessiterait une étude analogue (Langmuir, *Am. Chem. Soc.*, tome XLVIII, 1918).

Les substances dissoutes semblent quelquefois retenues très énergiquement par les parois sans qu'on puisse expliquer ce phénomène par une action chimique. Tous les chimistes savent qu'il y a des précipités qui sont extrêmement difficiles à laver, ce sont principalement des précipités colloïdaux, auxquels on est conduit à attribuer une très grande surface, sans qu'on sache très bien d'ailleurs ce qu'on entend par ce mot.

Les phénomènes de teinture sont également dus à la propriété qu'ont certains solides de fixer la matière colorante d'une solution, même très étendue, dans laquelle ils sont plongés et de retenir très énergiquement cette matière colorante qu'ils ne cèdent plus à l'eau même au cours de lavages très prolongés.

Dans le cas des matières textiles et des laques, on ne sait pas si le phénomène est dû exclusivement à une adsorption par la paroi de la substance, ou à une absorption intéressant la masse entière. Aucune explication satisfaisante n'a encore été donnée du mécanisme de la teinture. Tous ces phénomènes encore mal expliqués, qui ne sont peut-être pas tous de même nature, sont connus sous le nom de phénomènes d'absorption et d'adsorption.

2° **Absorption et adsorption.** — Il sera bien entendu que j'appellerai *adsorption* le phénomène qui consiste en ce que la concentration d'une matière dissoute n'est pas la même au voisinage des surfaces, qui limitent la solution, et dans le sein de la solution. Je me placerai toujours dans les conditions où la surface est lisse, continue, donc bien définie et joue seule un rôle, et où il n'y a pas lieu de penser que les couches profondes du corps en contact avec la solution interviennent, sinon il y aurait absorption et non pas seulement adsorption.

Les phénomènes d'*absorption* sont caractérisés par l'existence d'un coeffi-

cient de partage entre la solution et la matière absorbante. Dans les phénomènes d'adsorption, il est impossible d'admettre l'existence d'un coefficient de partage. L'adsorption est essentiellement un phénomène de surface.

L'adsorption peut d'ailleurs être positive ou négative, c'est-à-dire qu'au voisinage de la surface limitant le volume de solution, la concentration de la matière dissoute peut être plus grande ou plus petite que la concentration moyenne.

De nombreuses études ont déjà été faites sur l'adsorption : elles ont généralement porté sur des substances colloïdales telles que : précipités de sulfures ou d'hydroxydes, gélatine, argile, solides poreux, tels que charbons provenant de la calcination de substances animales ou végétales. Elles ont également porté sur des matières textiles, telles que soie, laine et coton. Pour toutes les substances employées dans ces expériences, on est conduit à admettre l'existence d'une très grande surface de contact entre la solution et la matière solide. Malheureusement, la définition de la grandeur de la surface de la matière adsorbante dans le cas de corps spongieux ou feuilletés, ou de corps dont la surface extérieure n'est ni lisse, ni continue est impossible, aussi on ne peut jamais avoir la certitude qu'il s'agit d'un phénomène purement superficiel ou d'un phénomène intéressant les couches profondes du corps adsorbant, autrement dit qu'il s'agit d'un phénomène d'absorption ou d'adsorption. Il est fort vraisemblable qu'au moins dans un certain nombre de cas, les deux phénomènes interviennent.

En outre, une série d'expériences ne peut être comparée quantitativement à une autre série, car il est impossible d'obtenir deux échantillons identiques de précipités colloïdaux ou de charbon provenant de la calcination de matières organiques. Les résultats expérimentaux n'ont donc qu'une valeur de comparaison dans chaque série d'expériences.

On a essayé quelquefois d'opérer sur des substances mieux définies au point de vue physique et chimique, telles que les précipités cristallins insolubles, par exemple du sulfate de baryte (Frion, Diplôme d'études n° 26). L'expérience est généralement conduite de la façon suivante : On provoque la formation d'un précipité insoluble dans une solution contenant la matière à adsorber. On compare ensuite, après séparation du précipité, la solution avec la solution primitive. Avec ce mode expérimental, on est encore incapable de provoquer dans deux expériences successives la formation de grains ou de cristaux identiques. Il nous est également impossible d'admettre que la substance dissoute soit retenue uniquement par la surface extérieure du précipité. Nous savons qu'un précipité se formant au sein d'un liquide renferme, en général, entre ses lamelles cristallines du liquide, qui entraîne certainement une partie de la substance dissoute. Il nous est donc impossible de déterminer, ou même de définir approximativement, la surface adsorbante du précipité, et d'être certain qu'il s'agit uniquement d'un phénomène d'adsorption.

3° Lois générales de l'adsorption. — Toutes ces expériences ont cependant permis d'établir des règles intéressantes, n'exigeant pas la connaissance de la surface et valables pour de nombreux cas d'adsorption. C'est en premier lieu la loi de Freundlich qui s'énonce ainsi :

La quantité de matière adsorbée est reliée à la concentration de la solution par la formule :

$$U = aC^b$$

C représente la concentration de la solution, U la quantité de matière adsorbée, a et b des constantes.

Il semble cependant qu'il y ait une limite à l'adsorption, qui ne croît plus quand la concentration dépasse une certaine valeur. La formule indiquée précédemment cesserait donc d'être exacte (SCHMIDT, *Zeit. f. phys. Chem.*, 1910, tome LXXIV).

Nous verrons au cours de ce travail que les résultats obtenus sont bien mieux représentés par une courbe établie à partir de considérations d'équilibre statistique par M. J. PERRIN (*Soc. de Chimie physique*, 11 avril 1923).

L'adsorption qui dépend du dissolvant, décroît avec la température dans les cas jusqu'ici étudiés.

La valeur de la constante b semble être peu différente pour un grand nombre de substances ; il y a donc, pour un même corps adsorbant, un rapport constant entre les quantités de matières adsorbées de nature différente, pour des solutions de même concentration.

Il est évident qu'on ne peut attacher aucune valeur aux expériences qui ont été tentées pour déterminer la vitesse du phénomène d'adsorption avec les substances indiquées précédemment. La violence de l'agitation et la diffusion au travers des canaux capillaires de la substance adsorbante (charbon de sang) doivent avoir une importance telle qu'elles masquent complètement la vitesse de l'adsorption, qui semble très grande.

4° Expériences quantitatives. — Une étude sérieuse de l'adsorption doit conduire à une détermination quantitative. Il faut donc étudier ce phénomène avec des substances dont la surface soit de grandeur connue et de nature aussi bien définie que possible. La quantité de matière adsorbée par unité de surface est certainement très petite. L'emploi de surfaces de dimensions connues conduit forcément à l'emploi de surfaces de dimensions relativement faibles et la quantité de matière absorbée, qu'il s'agit de déterminer, est alors extrêmement faible.

Quelques rares expérimentateurs ont tenté d'aborder ce problème. Ils ont obtenu des résultats intéressants, mais imprécis. Je citerai d'abord une expérience de THOULET (*Compte rendu de l'Académie des Sciences*, 1884-1885).

THOULET mettait en contact avec un volume connu de solution de chlorure de sodium ou de chlorure de baryum une quantité connue de quartz pulvérisé, bien lavé et tamisé. La grosseur des morceaux, de forme d'ailleurs irrégulière, étant approximativement connue par la dimension des mailles du tamis, on pouvait obtenir une grossière approximation de la surface totale du quartz. La comparaison entre la concentration primitive de la solution de chlorure et la concentration de la solution, qui avait été mise en contact avec la poudre de quartz, permettait de déterminer la quantité de matière adsorbée. On pouvait ainsi obtenir une idée de la valeur absolue de l'adsorption. THOULET trouva que la

quantité de sel (chlorure de sodium) adsorbée par centimètre carré de surface de quartz était de l'ordre de 180×10^{-8} gr.

Un autre travail beaucoup plus étendu sur la même question a été fait par LEWIS (*Phil. Mag.*, 15-1908 et 17-1909).

LEWIS a essayé de déterminer la quantité de matière (aniline, caféine) adsorbée sur la surface de séparation de la solution aqueuse et d'un liquide non miscible au premier (huile, mercure). Il a également essayé de vérifier la formule de GIBBS; la vérification n'est pas très satisfaisante, j'indiquerai seulement que LEWIS a trouvé des adsorptions, qui sont de l'ordre de 10^{-8} gr. par centimètre carré.

5° But de la présente étude. — Dans le présent travail, j'ai tenté de déterminer dans plusieurs cas une valeur numérique de la quantité de matière adsorbée par unité de surface de contact du solide, du liquide ou du gaz avec la solution; j'ai essayé de vérifier la formule de GIBBS, reliant la quantité de matière adsorbée à la variation de la tension superficielle.

Le présent travail a été commencé avant la guerre au Laboratoire de chimie-physique de la Sorbonne, sous la direction de M. J. PERRIN qui m'a donné les idées directrices de travail. Il a été continué après la guerre au Laboratoire de Chimie de M. G. URBAIN. Je suis heureux d'avoir l'occasion de les remercier pour l'hospitalité qu'ils m'ont donnée et pour leurs conseils éclairés. Je leur garde une profonde reconnaissance pour le goût qu'ils m'ont donné de la recherche scientifique désintéressée.

CHAPITRE PREMIER

ADSORPTION DE MATIÈRES COLORANTES SUR UNE PAROI SOLIDE

Dans la plupart des expériences, j'ai choisi comme solide adsorbant, le verre. Le verre est en effet imperméable, nous éliminons donc par son emploi toute absorption ; seule sa surface interviendra dans les phénomènes que nous voulons étudier. Cette surface est lisse, donc aussi bien définie que possible, elle peut être nettoyée facilement et est inattaquable par toutes les solutions que j'ai employées. Elle est aisément mesurable : je me trouvais ainsi à l'abri de la plupart des critiques qu'on peut faire aux expériences que j'ai signalées sur l'adsorption.

PREMIÈRE MÉTHODE

6° Dispositif expérimental. — Il y a lieu de prendre le verre sous une forme permettant de mettre en contact la plus grande surface possible avec un faible volume de solution. Les expériences ont été faites en prenant le verre sous diverses formes et dans les conditions suivantes :

1° J'ai employé des baguettes cylindriques de faible diamètre (agitateurs), placées dans un tube cylindrique, fermé à la partie inférieure par un robinet. Ce tube avait 4 centimètres de diamètre et 25 centimètres de hauteur. Il contenait 158 baguettes de 20 centimètres de long, et de 0,2 à 0,3 cm. de diamètre. Le diamètre de chaque baguette et sa longueur étaient soigneusement mesurés : la surface totale était donc connue. Il fallait ajouter pour avoir la surface totale adsorbante, celle du tube cylindrique mouillée par la solution. Cette surface totale de verre mouillée par le liquide était de 2833 centimètres carrés, et le volume du liquide employé de 140 centimètres cubes.

Je faisais ensuite écouler la solution par le robinet et je comparais sa concentration à celle de la solution primitive. Je pouvais ainsi facilement déterminer la quantité de matière retenue par la surface de verre.

2° Dans d'autres expériences, j'ai employé des cuves parallélépipédiques pleines de liquide et dans lesquelles trempaient des lames de verre. Il était également facile d'avoir la surface totale du verre au contact avec la solution. Une des cuves employées avait 8 centimètres de longueur sur 10 centimètres de hauteur

et 0,8 cm. d'épaisseur. Les lames de verre employées étaient des lames porte-objet de microscope. La surface totale du verre en contact avec le liquide était de 560 centimètres carrés et le volume du liquide employé de 38 centimètres cubes.

Dans d'autres expériences, j'ai employé une cuve, et des lames de verre plus grandes; la surface totale adsorbante était de 1 280 centimètres carrés et le volume de solution employé de 50 centimètres cubes. Le liquide était extrait des cuves avec une pipette, qui avait été préalablement lavée avec la solution employée, pour que sa surface n'intervint pas dans l'expérience.

3° Le verre a été employé aussi sous forme de billes, dont j'avais soigneusement mesuré les diamètres. J'ai opéré avec trois séries de billes dont les diamètres moyens étaient de 0,37 cm. 0,47 cm, 0,68 cm. Ces billes étaient contenues dans un gros tube à essais.

4° Enfin dans quelques expériences, je me suis servi de coton de verre. Le diamètre moyen des fils avait été soigneusement déterminé au microscope avec un oculaire micrométrique. La densité du verre avait été déterminée; la surface était calculée à partir des deux données précédentes et du poids total du verre employé.

Quelques séries d'expériences ont été faites successivement suivant ces quatre dispositifs et les résultats trouvés ont été concordants. J'ai donc opéré ensuite indifféremment avec l'un ou l'autre.

7° **Titrage des solutions.** — La surface de verre employée étant faible, il était nécessaire d'utiliser des solutions très étendues de substances qu'on pouvait titrer dans ces conditions.

Pour des raisons de commodité, les expériences ont d'abord été faites avec des solutions de matières colorantes à pouvoir tinctorial très élevé. La solution de matière colorante initiale était faite par dissolution d'un poids connu de matière colorante solide, dans un volume d'eau connu. A partir de cette solution, je faisais, par dilution, des solutions de plus en plus étendues, dont le titre était alors connu.

La comparaison entre la solution primitive et la solution mise en contact avec la surface de verre, se faisait avec un colorimètre de Dubosq, dans lequel les comparaisons se font par variations d'épaisseur de la solution traversée par la lumière.

Il aurait été préférable de faire des comparaisons avec un colorimètre agissant par dilution, plutôt que par variation d'épaisseur, car la teinte des solutions de matières colorantes varie assez notablement avec la dilution, ce qui a limité la précision des expériences.

Cependant, comme les solutions à comparer étaient de concentrations voisines, cet inconvénient n'était pas prohibitif.

La lumière la plus commode était la lumière du jour, mais il fallu fréquemment employer la lumière artificielle. Dans ce cas, une lampe électrique se trouvait à l'une des extrémités d'une longue boîte en bois d'environ 2 mètres; à l'autre extrémité était placé le colorimètre, dont les deux godets étaient alors également éclairés. Sur le trajet de la lumière se trouvait un verre dépoli.

On pouvait faire varier la distance de la lampe au colorimètre, afin de se placer, pour chaque cas particulier, dans les conditions où la comparaison était la plus commode.

Pour éliminer les erreurs dues à la dissymétrie de l'éclairage et à la dissymétrie de l'appareil, chaque comparaison était renouvelée après transposition des deux godets et chaque fois, elle était répétée sur des épaisseurs différentes. On prenait alors la moyenne de toutes ces mesures. En général, le nombre donné est la moyenne de six mesures.

8° Précision des expériences. — Malgré ces précautions, la précision est faible. On peut admettre en effet que la précision des comparaisons colorimétriques n'excède pas 3 %. La précision est notablement inférieure à cette valeur lorsqu'il s'agit d'une solution très peu colorée, ou très colorée. Dans le cas de solutions très colorées, j'effectuais la comparaison après égale dilution des deux solutions.

Le rapport des concentrations était en général compris entre 0,6 et 0,9 et comme c'est la différence des concentrations qui intervient dans les calculs, puisque c'est la quantité de matière adsorbée que nous voulons calculer, il en résulte que l'erreur sur le poids de matière adsorbée pouvait être de l'ordre de 20 %.

Cette faible précision a donc conduit à répéter un grand nombre de fois les mêmes expériences, afin d'obtenir sur la valeur moyenne, une précision un peu supérieure.

Les résultats ont d'ailleurs montré que des expériences faites à plusieurs années d'intervalle avec les mêmes matières colorantes ont donné des moyennes qui concordaient à environ 10 % près. On pourrait augmenter la précision en employant un spectrophotomètre, que je n'ai pas eu à ma disposition. Sauf spécification contraire, les expériences ont été faites à la température du laboratoire (entre 15° et 25°).

J'ai employé les matières colorantes suivantes : violet cristallisé, bleu de méthylène, fuchsine, violet fluorescent. Les résultats obtenus ont été les suivants :

9° Adsorption du violet cristallisé. — A titre d'indication, je détaille une expérience.

Température de l'expérience : 9°.

Une solution de violet cristallisé contenant par litre 4,07 mgr. de matière colorante a donné les résultats suivants :

Hauteurs des solutions dans les tubes du colorimètre

Solution primitive	Solution traitée	Rapports
1,32	4,43	0,298
1,04	3,5	0,297
0,7	2,33	0,30
0,5	1,6	0,312

La moyenne de ces rapports est donc de 0,30.

Le volume de solution utilisé était 140 centimètres cubes.

Le poids de matière adsorbée était donc :

$$\frac{140 \times 4,07}{1000} (1 - 0,30) = 0,399 \text{ mmgr.}$$

La surface utilisée étant 2 833 centimètre carré, la matière adsorbée par centimètre carré était :

$$10^{-3} \frac{0,399}{2833} = 14 \cdot 10^{-8} \text{ gr. cmq}$$

Toutes les expériences ont été conduites de façon analogue. Les résultats obtenus avec des solutions de concentration différente sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

Concentration en gr. par c/mc	Logarithmes	Poids adsorbé par cmq.	Logarithmes
0,29 10^{-6}	$\bar{7},462$	1,48 10^{-8}	$\bar{8},169$
0,59	$\bar{7},770$	1,89 —	$\bar{8},276$
1,48	$\bar{6},170$	4,65 —	$\bar{8},667$
3,0	$\bar{6},477$	10,1 —	$\bar{7},001$
6,0	$\bar{6},778$	13,8 —	$\bar{7},137$
14,8	$\bar{5},170$	18 —	$\bar{7},253$
30	$\bar{5},477$	37 —	$\bar{7},558$
60	$\bar{5},778$	37,8 —	$\bar{7},638$
75	$\bar{5},875$	53 —	$\bar{7},725$
300	$\bar{4},477$	59 —	$\bar{7},771$
750	$\bar{4},875$	132 —	$\bar{6},121$

Si l'on porte sur un graphique en abscisses les logarithmes des concentrations et en ordonnées les logarithmes des quantités de matières adsorbées, les points se placent sur une courbe, qui ne peut être assimilée à une droite qu'avec une grossière approximation. La formule de Freundlich n'est donc pas bien vérifiée. Par contre cette courbe se superpose remarquablement bien à la courbe générale d'adsorption indiquée par M. Jean PERRIN dans une communication faite à la Société de Chimie Physique (11 avril 1923). L'équation de cette courbe universelle se détermine en exprimant qu'un équilibre statistique s'établit entre la solution et la couche d'adsorption. On trace cette courbe en portant en abscisses $\log x$ et en ordonnée $\lg \frac{1}{1+x}$ (x étant un paramètre). Toutes les courbe d'adsorption doivent pouvoir se superposer par des translations convenables parallèles aux axes des coordonnées.

Afin de s'assurer que la nature des réactifs employés pour le lavage était sans influence, j'ai recommencé l'expérience d'adsorption avec la même solution et des

lames de verre pour lesquelles le dernier réactif employé était de la soude dans l'un des cas, de l'acide sulfurique dans l'autre, et de l'eau de savon dans le troisième. Toutes ces surfaces de verre étaient ensuite longuement lavées à l'eau pure pour éliminer ces réactifs. Les résultats ont été identiques dans les trois expériences.

10. Vitesse d'adsorption. — Afin de me rendre compte de la rapidité de l'adsorption, j'ai fait successivement deux expériences en laissant : dans l'une, le verre en contact avec le liquide pendant 30 secondes seulement (durée minimum de la manipulation), et dans l'autre pendant une douzaine d'heures.

L'expérience a été faite avec une solution contenant $30 \cdot 10^{-8}$ grammes par centimètre cube, les deux essais ont donné les mêmes résultats pour la valeur de l'adsorption soit : $36,10^{-8}$ et $36,6 \cdot 10^{-8}$ grammes par centimètre carré.

L'adsorption se produit donc en un temps très court, ce qui montre que toutes les expériences qui ont été tentées pour déterminer la vitesse d'adsorption en se servant, comme corps adsorbant, de charbon provenant de la carbonisation de matières animales ou végétales, n'ont aucune signification.

On peut réciproquement se demander si la paroi se lave rapidement de l'excès de matière adsorbée au contact d'une solution concentrée, lorsqu'on la plonge dans une solution plus diluée. J'ai donc fait l'expérience suivante :

Le tube de verre contenant des morceaux d'agitateur est rempli de 140 centimètres cubes de solution. Après agitation, je prélève avec une pipette 70 centimètres cubes que je remplace par 70 centimètres cubes d'eau ; après nouvelle agitation, destinée à assurer l'homogénéité, un peu de la nouvelle solution est comparée à la fraction, qui a été prélevée précédemment.

Si le phénomène n'est pas réversible le rapport des concentrations doit être de 0,5. Si, au contraire, le phénomène est réversible, la deuxième solution étant plus étendue que la première, une partie de la matière adsorbée doit se dissoudre et le rapport des concentrations doit être supérieur à 0,5. C'est bien ce que l'expérience a montré.

Dans deux essais successifs j'ai trouvé les rapports 0,55 et 0,56. Cette valeur est inférieure à celle qu'un calcul permet de prévoir. En effet, la solution primitive a une concentration de $6 \cdot 10^{-8}$ grammes par centimètre cube. Par adsorption, elle est réduite à une concentration de $3,12 \cdot 10^{-8}$.

La solution étendue de 50 % d'eau a donc une concentration de $1,56 \cdot 10^{-8}$, mais si la réversibilité était parfaite, il s'y redissoudrait une partie de la matière adsorbée, qui est, pour cette concentration, de $3,8 \cdot 10^{-8}$ grammes par centimètre carré. Donc l'augmentation de concentration serait de :

$$\frac{3,8 \cdot 10^{-8}}{140} \times 2833 = 0,76 \cdot 10^{-8}$$

La concentration serait donc de $1,56 + 0,76 = 2,3 \cdot 10^{-8}$

Le rapport des concentrations serait donc de : $\frac{2,3}{3,1} = 0,7$

Il semble donc que la matière adsorbée ne se redissolve que lentement et que l'équilibre soit long à obtenir, si on procède par diminution de concentration de la solution.

11. Influence de l'acidité et de l'alcalinité de la solution. — On sait que la teneur en ion H^+ ou OH^- influe beaucoup sur l'électrisation de la paroi. Dans le cas du verre, le point neutre correspond à une solution franchement acide (J. PERRIN, *Journ. Chim. et Phys.*, 1904, p. 1505). C'est pourquoi j'ai essayé de me rendre compte de l'influence de l'acidité ou de l'alcalinité de la solution sur l'adsorption. La coloration du violet cristallisé change, en solution alcaline ou en solution acide, mais permet toujours des comparaisons colorimétriques dans de bonnes conditions.

L'adsorption a été déterminée d'une part avec une solution de violet cristallisé, alcalinisée avec une solution de soude de manière que la solution présente un titre de $1/400^e$ de molécules-grammes de soude par litre. La solution est alors verte.

D'autres mesures ont été faites en acidulant la solution avec de l'acide chlorhydrique de façon que la solution contienne $1/100^e$ de molécule-gramme d'acide chlorhydrique par litre. La solution est alors bleue.

L'adsorption en solution alcaline s'est montrée plus faible qu'en solution neutre. Une expérience faite avec une solution contenant 30 milligrammes par litre a donné comme valeur adsorbée par centimètre carré : $18 \cdot 10^{-8}$ au lieu de $37 \cdot 10^{-8}$ en solution neutre. Une solution contenant 11 milligrammes par litre a donné $8 \cdot 10^{-8}$ grammes par centimètre carré au lieu de $15 \cdot 10^{-8}$ en solution neutre. Par contre, les solutions acides semblent présenter une adsorption plus grande que les solutions neutres. Ainsi une solution contenant 30 milligrammes par litre a donné pour la quantité de matière adsorbée $39 \cdot 10^{-8}$ grammes par centimètre carré, et une solution contenant 9 milligrammes par litre a donné une adsorption de $25 \cdot 10^{-8}$ grammes par centimètre carré. Il y a donc un certain parallélisme entre l'électrisation de la paroi et la grandeur de l'adsorption. Cette adsorption est ici plus faible sur une paroi négative que sur une paroi électriquement neutre.

12. Influence de la température. — Des expériences ayant pour but de déterminer l'influence de la température sur l'adsorption ont été conduites de la même façon que les expériences à la température ambiante, mais dans l'un des cas, on opérait dans de la glace fondante et dans l'autre cas dans l'eau bouillante.

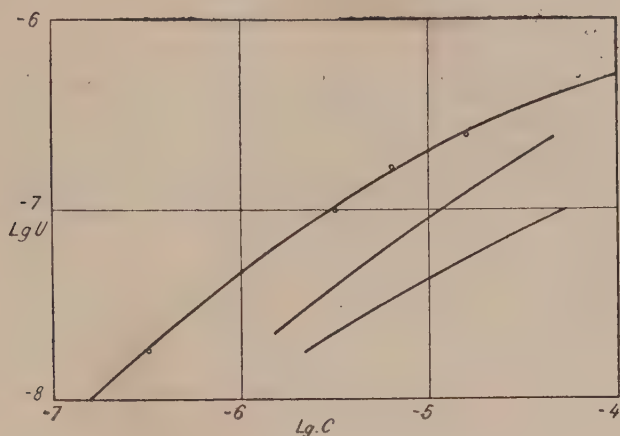
Les expériences ont été faites avec un petit tube bouché à l'émeri rempli de 47 baguettes de verre. La surface totale du verre en contact avec la solution était de 400 centimètres carrés et le volume de liquide employé de 15 centimètres cubes.

Les comparaisons de la solution primitive et de la solution traitée étaient faites à la température ordinaire, après avoir laissé refroidir la quantité nécessaire aux mesures, qu'on avait prélevée avec une pipette.

Dans le cas du violet cristallisé, l'adsorption est plus forte à chaud qu'à froid, alors que dans la plupart des cas, l'influence de la température semble de sens inverse.

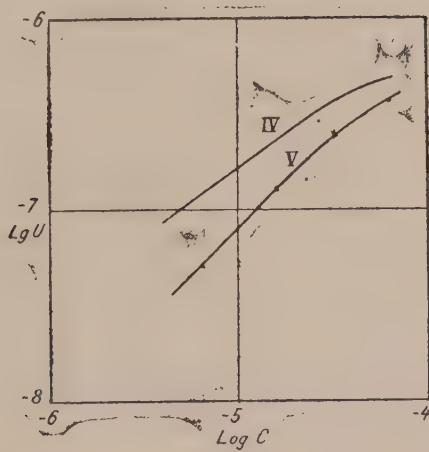
13. Adsorption du bleu de méthylène. — Des expériences analogues ont été faites avec le bleu de méthylène.

On constate que les quantités adsorbées sont du même ordre que pour le violet cristallisé.



Ici encore les résultats sont certainement mieux représentés par la formule de M. Jean PERRIN que par celle de Freundlich.

Les résultats en solution acide et en solution alcaline ont été obtenus dans un intervalle de concentration assez restreint pour que la courbe puisse être confondue avec sa tangente.



La courbe I ci-joint résume les résultats expérimentaux.

J'ai de même cherché à déterminer l'influence de la réaction acide ou alcaline de la solution.

La solution de bleu de méthylène était alcalinisée par une solution de soude étendue, ou acidulée par une solution d'acide chlorhydrique également étendue. On s'arrangeait de manière à ce que l'acidité ou l'alcalinité de la solution de matière colorante soit de : $1/100^e$ de molécule-gramme par litre.

Les résultats sont indiqués par les courbes ;

II : solution acide.

III : solution alcaline.

On voit que, dans les deux cas, les résultats sont notablement inférieurs à ceux obtenus en solution neutre, surtout pour la solution acide. Le bleu de méthylène ne semble donc pas se conduire à cet égard comme le violet cristallisé.

L'influence de la température a été déterminée comme pour le violet cristallisé ; les expériences ont été faites à 0° et à 100° . Les résultats trouvés montrent que l'adsorption a été notablement plus faible à chaud (courbe V) qu'à froid (courbe IV).

La différence est surtout sensible pour les faibles concentrations.

Les courbes présentent une courbure qui permet également de les bien superposer à la courbe de J. PERRIN.

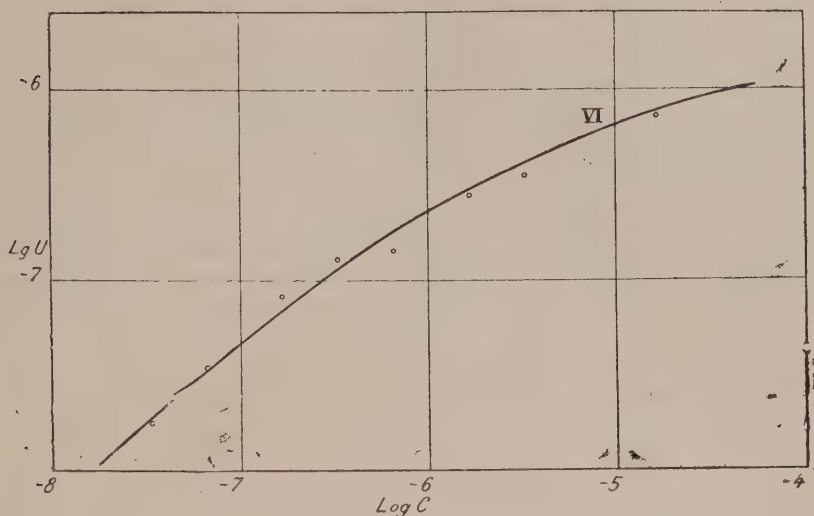
14. Adsorption de la fuchsine. — Des expériences ont également été faites avec la fuchsine dans les mêmes conditions qu'avec les matières colorantes précédentes. Les résultats du tableau suivant sont représentés sur la courbe VI.

Concentration en gr. par cmc.	Logarithme de la concentration	Masse adsorbée en gr. par cmc.	Logarithme de la masse adsorbée
0,337 10^{-6}	$\bar{7},518$	1,8 10^{-8}	$\bar{8},225$
0,674 —	$\bar{7},826$	3,5 —	$\bar{8},544$
1,68 —	$\bar{6},225$	8,5 —	$\bar{8},929$
3,37 —	$\bar{6},527$	13	$\bar{7},114$
6,74 —	$\bar{6},829$	14	$\bar{7},146$
16,8 —	$\bar{5},225$	28	$\bar{7},447$
33,7 —	$\bar{5},527$	36	$\bar{7},556$
67,4 —	$\bar{5},829$	32	$\bar{7},505$
168 —	4,225	73	$\bar{7},863$
337	4,527	121	$\bar{6},082$

La courbe ne peut être assimilée à une droite, la formule de Freundlich ne rend donc pas compte des résultats expérimentaux, par contre les points se placent très convenablement sur la courbe de J. PERRIN.

Les expériences de variations de l'adsorption avec la température n'ont pu être faites avec la fuchsine et le verre. La solution de fuchsine ne supportant pas sans décoloration le chauffage en présence du verre, probablement par suite de l'action de l'alcali du verre. Mais cette expérience a pu être faite avec des surfaces de silice fondue prises sous forme de tube et de baguettes. Les résultats peu différents

à 0° et à 100° n'ont pas permis de conclure à une influence nette de la température dans ce cas.



DEUXIÈME MÉTHODE

15. Dispositif expérimental. — Dans les expériences précédentes, j'ai obtenu la quantité de matière adsorbée par le verre en la calculant d'après la différence de concentration de la solution initiale et de la solution mise en contact avec le verre. Les solutions employées étant extrêmement étendues, on pourrait objecter qu'il est possible qu'une partie de la matière colorante disparaisse au cours des expériences par suite de réactions chimiques ou de toute autre cause.

Il m'a donc semblé nécessaire de me mettre à l'abri de ces objections en déterminant directement la quantité de matière adsorbée. Si la matière colorante adsorbée est bien fixée sur le verre, il doit être possible par une mesure colorimétrique de mettre en évidence cette adsorption.

Les essais ont été conduits de la manière suivante :

Les lames de verre très minces (couvre-objet de microscope), dont les épaisseurs avaient été déterminées avec un palmer, ont été lavées à plusieurs reprises avec une solution de matière colorante de titre connu. J'empilais ces lames l'une sur l'autre dans l'un des godets du colorimètre contenant la solution et je comparais la lumière ayant traversé toutes ces lames et une certaine épaisseur de solution, avec celle ayant traversé l'autre godet contenant seulement la solution de matière colorante. Par la manœuvre des plongeurs du colorimètre, j'amenais les deux teintes à être d'égale intensité, et je mesurais les épaisseurs traversées par la lumière.

Connaissant l'épaisseur des lames de verre, je pouvais calculer à quelle épais-

seur de liquide coloré correspondait la couleur des lames. Je pouvais donc calculer directement la quantité de matière colorante fixée.

Voici le détail de l'une des expériences.

20 lames couvre-objet, soit 40 surfaces de verre étaient mises en contact avec une solution de violet cristallisé contenant 6 milligrammes par litre, l'épaisseur totale des lames était de 3,72 mm. L'égalité des teintes des deux godets du colorimètre était obtenue lorsque la lumière traversait les 20 lames de verre et la solution sur une épaisseur totale de 5 millimètres et dans l'autre godet une épaisseur de solution de 7,2 mm.

Dans le godet contenant des lames, l'épaisseur de liquide traversée était de 5 millimètres — 3,72 mm = 1,3 mm. La matière colorante déposée sur les lames correspond donc à une épaisseur de liquide de 7,2 — 1,3 = 5,9.

La matière colorante adsorbée par une surface de verre est donc de :

$$\frac{0,59 \times 6 \cdot 10^{-6}}{40} = 8,8 \cdot 10^{-8}$$

Toutes les expériences ont été faites dans les mêmes conditions.

16. Résultats expérimentaux. — Les résultats obtenus avec le violet cristallisé sont les suivants :

Concentration	Matière adsorbée	
	Première méthode	Deuxième méthode
0,29 $\cdot 10^{-6}$	1,4 $\cdot 10^{-8}$	1,3 $\cdot 10^{-8}$
1,48	4,6	4,4
3,0	10	8,8

La coloration de la lumière ayant traversé les lames de verre est très différente de la coloration de celle qui a traversé la solution. La comparaison colorimétrique dans ces conditions est très difficile. La coloration de la lumière traversant les lames de verre se rapproche beaucoup de celle traversant une solution concentrée de la même matière colorante. Cette observation montre bien que la concentration de la matière adsorbée doit être très grande, et que par conséquent, l'épaisseur de la couche d'adsorption doit être extrêmement petite.

Il y aurait là un procédé de mesure approximatif de l'épaisseur de la couche d'adsorption. Des mesures spectrophotométriques précises permettraient peut-être d'atteindre la valeur de la concentration de la matière colorante adsorbée. Le poids de matière adsorbée étant connu, on pourrait ainsi déduire l'épaisseur de la couche d'adsorption.

Les résultats obtenus avec la fuchsine par les deux méthodes sont moins concordants que dans le cas du violet cristallisé.

Il a été difficile de faire les mêmes essais avec le bleu de méthylène, la coloration des lames et des solutions étant trop différentes pour permettre une comparaison même très imprécise. Les lames paraissaient rouges, comme le bleu de méthylène solide.

Cependant, en comparant les lames de verre plongées dans une solution contenant 3,19 mgr. par litre avec une solution de bleu contenant 31,9 mgr. par litre, dont la coloration se rapprochait plus de celle des lames, j'ai obtenu le nombre $12 \cdot 10^{-8}$ assez voisin de celui obtenu par l'autre méthode, soit $10 \cdot 10^{-8}$.

Une expérience faite avec des lames plongeant dans une solution contenant 31,9 mgr. par litre a donné $35 \cdot 10^{-8}$ au lieu de $28 \cdot 10^{-8}$ trouvé par l'autre méthode. Une solution contenant 0,319 par litre, a donné $2 \cdot 10^{-8}$ au lieu de $1,9 \cdot 10^{-8}$ par l'autre méthode.

Les résultats obtenus par les deux méthodes pour le violet fluorescent sont :

Concentration	Adsorption Première méthode	Adsorption Deuxième méthode
10^{-6}	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$
10^{-5}	$8 \cdot 10^{-8}$	$6,6 \cdot 10^{-8}$
$5 \cdot 10^{-4}$	$30 \cdot 10^{-8}$	$27 \cdot 10^{-8}$

17. Résultats généraux. — Nous n'avons relaté dans les pages précédentes que quelques-uns des résultats expérimentaux obtenus. Un assez grand nombre de matières colorantes, bleu de nuit, bleu fluorescent, rose de magdala, chrysoïdine, erythrosine, phénosafranine, rhodamine, violet fluorescent, purpurine brillante ont été étudiées et les valeurs obtenues pour l'absorption ont été voisines de celles qui ont été obtenues pour le violet cristallisé ou le bleu de méthylène. La précision des expériences n'est pas assez grande pour qu'on puisse faire une étude comparative de l'absorption pour les diverses matières colorantes. Par contre, quelques matières colorantes n'ont présenté aucune absorption. Ce sont le rouge congo, alizarine, vert malachite, vert acide, jaune de martius, flavophosphine, uranine.

18. Adsorption en solution non aqueuse. — Toutes les matières colorantes précédentes ont été étudiées également en solution alcoolique. Or, dans aucun cas, il n'a été possible de mettre en évidence, en solution alcoolique, une adsorption sur le verre, pour les matières précédemment indiquées.

19. Adsorption sur silice fondue. — Quelques expériences ont été faites pour déterminer la valeur de l'adsorption de solution aqueuse de matière colorante sur la silice fondue. On utilisait pour cela un tube à essais en silice, dans lequel on introduisait des baguettes fines de silice fondue. Le tube de 9 centimètres de long et de 1 cm. 3 de diamètre, contenait 82 baguettes d'un diamètre variant entre 0,11 et 0,13 cm. La surface totale de silice mouillée par la solution était de

410 centimètres carrés. Le volume de liquide employé était de 15 centimètres cubes. Les résultats obtenus ont été du même ordre de grandeur que pour le verre.

Ainsi une solution de violet cristallisé dont la concentration était de $3 \cdot 10^{-6}$ grammes par centimètre cube a donné comme valeur d'adsorption : $6 \cdot 10^{-8}$, alors que le verre donne $10 \cdot 10^{-8}$. Quelques mesures faites avec la fuchsine ont également donné des nombres un peu inférieurs à ceux obtenus avec le verre. Ces résultats semblent devoir être rapprochés de ceux obtenus avec le verre en solution acide.

20. Adsorption sur papier d'étain. — Quelques expériences ont été faites en se servant comme solide adsorbant de feuilles de papier d'étain, qui avaient été soigneusement lavées au savon puis à l'eau pure.

Les expériences ont été faites avec une solution de violet fluorescent, et les résultats ont été les suivants :

Concentration en gr. par cm cube	Adsorption par cm. carré
10^{-6}	2,3 10^{-8}
10^{-5}	5,9 10^{-8}
10^{-4}	41 10^{-8}
10^{-3}	110 10^{-8}

21. Adsorption sur la gomme gutte. — Nous savons qu'une suspension dans l'eau de gomme gutte est composée de petites sphères solides. Ces sphères étant de très faible rayon, la surface totale d'un faible poids de gomme gutte est très grande. J'ai fait une mesure d'adsorption du violet cristallisé sur la gomme gutte d'une suspension aqueuse, dont les sphères avaient un rayon de $0,5 \mu$. Connaissant le poids de gomme gutte employé, je pouvais calculer la surface adsorbante. J'ai trouvé une adsorption de $1,8 \cdot 10^{-8}$ grammes par centimètre carré pour une solution de violet cristallisé contenant $2,5 \cdot 10^{-6}$ grammes par centimètre cube.

CHAPITRE II

ADSORPTION DES SELS MÉTALLIQUES PAR UNE PAROI DE VERRE

La nature des solutions de matières colorantes employées dans les expériences précédentes est mal connue. Il se peut que ce ne soit pas de véritables solutions, mais des solutions colloïdales à micelles très fines. Il était donc intéressant de déterminer l'adsorption de véritables solutions, non suspectes à cet égard.

Nous avons vu, d'après les résultats obtenus avec les matières colorantes, que les quantités de matière adsorbée par centimètre carré sont extrêmement faibles. Pour les mettre en évidence, il est nécessaire de se servir de solutions extrêmement étendues, or, le titrage des solutions de sels métalliques aussi diluées est difficile et ne peut être réalisé que dans quelques cas.

22. Choix du sel. — J'ai choisi des sels métalliques dont je pouvais titrer des solutions extrêmement diluées : seule la possibilité du titrage a guidé mon choix dans les sels employés.

Il n'est guère possible de s'adresser à des sels métalliques colorés et d'opérer le titrage par colorimétrie, comme pour les matières colorantes ; aucun sel métallique ne possède un pouvoir tinctorial aussi élevé que les matières colorantes que j'ai employées.

L'un des sels métalliques dont les solutions sont les plus colorées est le permanganate de potasse. La coloration d'une solution de quelques milligrammes par litre de permanganate de potasse est encore nettement appréciable. Malheureusement, ce sel a des propriétés chimiques très actives, et j'ai vérifié qu'au cours des manipulations, la coloration d'une solution très étendue de permanganate de potasse varie. La cause doit probablement en être recherchée dans l'oxydation d'une très faible quantité de matières organiques amenées par l'air. Je n'ai donc pu faire d'expériences avec ce sel.

J'ai songé à employer des sels métalliques, dont les solutions peuvent donner, par l'addition d'un réactif convenable, un composé très coloré, qui permettrait le dosage au colorimètre. Dans ce cas se trouvent les sels ferriques qui donnent par addition de ferrocyanure de potassium une coloration bleue intense permettant une comparaison colorimétrique. J'ai incidemment remarqué que le dosage avec le ferro cyanure était plus commode et plus précis que le dosage avec le sulfo-cyanure.

J'ai également tenté d'employer des sels de plomb. Il est facile, par addition de très faible quantité de sulfure alcalin, de provoquer la formation de sulfure de plomb à l'état extrêmement ténu, dont le dosage au colorimètre est possible. Les résultats obtenus sont d'ailleurs peu précis, car il semble difficile de provoquer dans les deux solutions à comparer, un précipité de sulfure de même état physique.

23. Dosage de chlorure de sodium. — J'ai employé dans les expériences suivantes des solutions extrêmement étendues de chlorure de sodium. Si, dans ces solutions, on ajoute un peu de solution étendue de nitrate d'argent, on provoque la formation d'une louche, qui reste pendant assez longtemps en suspension dans la solution. La formation de ce louche demandant un certain temps, on peut mélanger soigneusement par agitation les solutions de chlorure de sodium et de nitrate d'argent. En provoquant la formation de chlorure d'argent dans plusieurs échantillons de solution, on constate que le louche formé a bien le même aspect.

Pour doser la quantité de chlorure d'argent formée, je me suis servi d'un néphélémètre dont l'emploi avait été indiqué par RICHARDS (Am. Chem. Soc. XXXI 1904). L'appareil, dont je me suis servi, avait été monté en se servant d'un colorimètre de Dubosq dont j'avais remplacé les godets par d'autres, formés d'un fond et de 3 parois opaques, et dont la paroi antérieure est constituée par une glace.

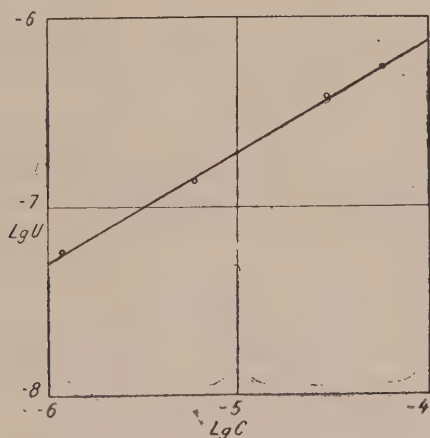
Les deux godets étaient éclairés par un faisceau horizontal de lumière, j'observais dans le colorimètre la lumière diffusée dans la direction verticale par les solutions troubles. Je pouvais déplacer devant la paroi antérieure en glace, un volet, qui permettait d'éclairer une hauteur plus ou moins grande de liquide. Dans les limites de précision des expériences, et dans les conditions de ces mêmes expériences, on pouvait admettre la proportionnalité de la concentration à l'inverse des hauteurs de solutions éclairées diffusant la même quantité de lumière. J'avais vérifié d'ailleurs qu'en prenant des solutions, dont le louche était intense, cette proportionnalité n'était plus exacte, mais alors, il n'est plus possible de se servir du néphélémètre pour faire un dosage. Il semble que, dans le cas de louche de chlorure d'argent, on puisse obtenir dans les cas les plus favorables, une précision dans la comparaison des solutions qui est du même ordre que celle obtenue dans des mesures colorimétriques.

J'ai donc déterminé l'adsorption du chlorure de sodium en solution aqueuse sur des surfaces de verre, en mettant des solutions extrêmement étendues de chlorure de sodium en contact avec une surface connue de verre, et en les titrant au néphélémètre après addition, à la solution primitive et à la solution en expérience, d'une même quantité de solution étendue de nitrate d'argent, de façon que le nitrate d'argent fut en gros excès par rapport au chlorure de sodium à précipiter. La comparaison au néphélémètre devait se faire quelques minutes après le mélange des solutions, et l'on voyait très nettement le louche augmenter d'intensité pendant les trois premières minutes, qui suivaient le mélange et l'agitation des deux solutions. Par contre, il ne fallait pas attendre trop longtemps pour faire la comparaison, car les précipités de chlorure d'argent se déposaient par suite

de la croissance progressive des flocons. Je prenais toujours la précaution de faire exactement en même temps l'addition de nitrate d'argent dans les deux solutions à comparer, j'agitais ensuite de la même façon, et je comparais 3 ou 4 minutes plus tard.

Il est évident qu'on ne peut opérer avec des solutions extrêmement étendues, car la solubilité du chlorure d'argent intervenait d'une façon suffisamment appréciable pour empêcher toutes mesures. J'ai même pu, en opérant avec des solutions de plus en plus diluées, déterminer approximativement la solubilité du chlorure d'argent, et retrouver les nombres indiqués dans les tables de solubilité. Je ne pouvais pas non plus opérer en solutions très concentrées, par suite de la formation immédiate de flocons de chlorure d'argent empêchant le dosage au néphélémètre.

24. Résultats. — Les résultats expérimentaux sont résumés par la courbe suivante :



On voit que la formule de Freunlich s'applique en prenant pour les constantes les valeurs suivantes :

$$b = 0,57$$

$$a = 0,00015.$$

Ce résultat n'infirme pas la théorie de J. PERRIN, car, dans un intervalle restreint de concentration, la courbe peut être confondue avec sa tangente.

Remarquons que le nombre $14 \cdot 10^{-8}$ pour l'adsorption d'une solution contenant 5,85 mmgr. par litre a été retrouvé dans des expériences faites à plusieurs années d'intervalle. Il correspond d'ailleurs à une concentration pour laquelle la comparaison au néphélémètre se faisait avec le plus de sensibilité.

Une expérience a été faite avec une solution de chlorure de potassium. Le résultat obtenu avec une solution contenant 7 millig. 46 par litre a été de : $12 \cdot 10^{-8}$ grammes par centimètre carré.

Une solution de même concentration moléculaire de bromure de potassium a donné une absorption de : $15 \cdot 10^{-8}$ par centimètre carré.

L'adsorption du chlorure de sodium par une surface de silice est la même que par une surface de verre. Pour une solution contenant 5,85 millig. par litre, j'ai trouvé $13 \cdot 10^{-8}$ par centimètre carré.

25. Influence de la température. — J'ai essayé de déterminer l'influence de la température sur l'adsorption d'une solution de chlorure de potassium par le verre, en opérant à diverses températures comprises entre 0° et 100° . Les résultats un peu irréguliers montrent cependant que l'absorption décroît avec la température, le rapport entre l'absorption à 90° et celle à 18° serait d'environ 0,7.

On obtiendrait de meilleurs résultats pour le dosage de solutions extrêmement étendues de chlorure par une solution titrée de nitrate d'argent en suivant la force électromotrice d'une pile constituée par la solution à doser dans laquelle trempe un fil d'argent, et par une électrode normale. Le point d'inflexion de la courbe est encore net pour des solutions contenant 1 millig. par litre. Cette méthode donne des résultats bien meilleurs que celle de la conductibilité électrique. Les courbes de conductibilité de solutions aussi diluées, dans lesquelles on ajoute du nitrate d'argent, présentent des rayons de courbure trop forts pour qu'on puisse faire un titrage.

26. Adsorption d'ions. — J'ai fait ensuite quelques essais avec une solution de chlorure ferrique. J'avais espéré pouvoir obtenir des résultats intéressants par suite de la possibilité de doser la solution d'une part, avec le colorimètre après addition de ferrocyanure de potassium, d'autre part avec le néphélomètre après addition d'une solution de nitrate d'argent.

J'ai employé une solution de chlorure ferrique contenant 32 milligrammes de chlorure ferrique par litre. La comparaison de la solution primitive et de la solution mise en contact avec une surface de verre conduirait à admettre une adsorption de $18 \cdot 10^{-8}$ grammes par centimètre carré, si le dosage est fait avec une solution de ferrocyanure de potassium et de $36 \cdot 10^{-8}$, si le dosage est fait avec une solution de nitrate d'argent.

Il y aurait lieu de poursuivre cette étude d'une façon beaucoup plus approfondie : elle permettrait peut-être de déterminer l'adsorption de chaque ion d'une solution saline.

Le peu de précision des expériences précédentes ne permet pas de tirer une conclusion. D'ailleurs, la complexité d'une solution de chlorure ferrique ne permet pas de voir immédiatement quels sont les ions ou les molécules qui sont adsorbés.

Une expérience analogue a été faite avec une solution de chlorure de plomb. On pouvait comparer les solutions en provoquant la formation d'un louche de chlorure d'argent par addition de nitrate d'argent qu'on comparait au néphélomètre. On pouvait également doser colorimétriquement le plomb, en provoquant soit la formation de sulfure, soit la formation de chromate. J'ai encore trouvé que l'adsorption déterminée par le dosage de l'ion chlore, serait environ le double de celle déterminée par le dosage de l'ion plomb.

CHAPITRE III

ADSORPTION SUR LA SURFACE LIBRE DE LA SOLUTION

27. Formule de Gibbs. — GIBBS a établi par des considérations thermodynamiques la formule suivante :

$$U = - \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$$

U est la quantité de la matière adsorbée ; C la concentration de la solution : σ la tension superficielle ; R Constante des gaz parfaits ; T la température absolue, formule qui relie l'adsorption d'une matière dissoute par la surface d'un liquide à la variation de tension superficielle, en fonction de la concentration de la solution.

J'ai tenté de vérifier cette formule. Il y avait lieu de déterminer, d'une part l'adsorption de la matière dissoute par la surface de liquide, et d'autre part, la variation de la tension superficielle de la solution en fonction de la concentration.

MESURE DE L'ADSORPTION

28. Dispositif expérimental. — Nous avons vu précédemment que la quantité de matière adsorbée par une surface solide était extrêmement petite. Si l'adsorption fait entrer en jeu de forces de nature physique (cohésion) et des forces de nature chimique (combinaisons réversibles, Langmuir), on peut penser que l'adsorption par la surface libre du liquide, sera plus faible que par une surface solide.

Afin de provoquer dans une solution une variation de concentration mesurable par extension de la surface libre adsorbante, il est nécessaire d'opérer avec des solutions extrêmement diluées. Le dispositif adopté était le suivant :

Un long tube de verre vertical d'environ 1 m. 20, et 1 cm, 5 de diamètre, était rempli de la solution à étudier. A la base du tube se trouvait un ajutage en verre par lequel on pouvait faire arriver lentement de l'air sous une faible pres-

sion de manière à provoquer la formation de bulles, qui s'élevaient dans le liquide.

En prenant naissance à la base du tube, les bulles adsorbaient une certaine quantité de matière dissoute, elles cédaient ensuite à la solution cette matière adsorbée, lorsqu'elles venaient crever à la partie supérieure. La concentration de la solution devait donc diminuer dans la partie inférieure et augmenter dans la partie supérieure.

L'expérience faite avec une solution de matière colorante a permis de se rendre compte très rapidement qu'il en était bien ainsi.

L'adsorption sur la surface libre était donc nettement mise en évidence, il fallait transformer cette expérience qualitative en une expérience quantitative. Dans ce but, le tube était démontable en 3 parties : une partie inférieure courte (environ 10 centimètres de longueur) renfermait l'ajutage, qui se trouvait au centre d'une petite boule, une partie supérieure était également démontable, et la surface libre de liquide se trouvait dans le plan diamétral d'une petite boule, une partie médiane cylindrique qui avait environ 1 mètre de long.

Ces 3 parties étaient reliées les unes aux autres par des rodages. La partie médiane et la partie supérieure comportaient à leurs extrémités inférieures des robinets assez gros, dont la lumière avait un diamètre égal à celui du tube.

Après le passage des bulles d'air, on pouvait ainsi séparer le liquide en trois parties, qu'on titrait.

Le liquide contenu à l'intérieur du grand tube vertical médian était lui-même séparé en 3 portions qu'on extrayait du tube, la partie supérieure avec une pipette, et les 2 parties inférieures en faisant écouler lentement le liquide par le robinet.

Toutes les expériences ont été faites avec des solutions de matières colorantes. Le titrage des solutions se faisait comme dans les expériences précédentes par colorimétrie. Connaissant le volume des 5 parties, en lesquelles la solution était divisée, on pouvait calculer la quantité de matière entraînée par les bulles en mesurant l'appauvrissement des portions inférieures de la solution et l'enrichissement des portions supérieures. On devait naturellement constater que toute la matière adsorbée par les bulles, qui disparaissait des portions inférieures, se retrouvait dans les portions supérieures. C'est bien ce que l'expérience a permis de vérifier. La portion médiane du tube n'éprouvait pas en général de variation de concentration.

On avait vérifié que, malgré le mouvement des bulles dans le tube, le mélange des solutions par convection était peu important. A cet effet, on avait rempli la partie inférieure du tube avec de l'eau pure et la partie supérieure avec une solution de matière colorante. Après passage des bulles pendant plusieurs heures, on a pu constater que l'eau de la partie inférieure restait complètement incolore et que la hauteur de la zone dans laquelle l'eau pure se mélangeait à la solution n'excédait pas la hauteur de la portion médiane du tube cylindrique. L'expérience quantitative était donc possible.



Les volumes des diverses portions étaient :

Partie inférieure	20 cmc.
— 1.....	15 —
— 2.....	15 —
— 3.....	15 —
— supérieure.....	16 —

Le volume total du liquide employé était donc dans chaque expériences de 81 centimètres cubes.

Des premiers essais qualitatifs ont permis de constater que les matières colorantes suivantes : chrysodine, rouge congo, azoviolet, fuchsine, jaune de naphthol, ne donnaient lieu à aucun phénomène d'adsorption mesurable, tandis que les matières colorantes ; violet cristallisé, bleu fluorescent, vert malachite, flavos-phosphine, pyronine, auramine, vert acide, bleu de nuit, vert solide, rose de Magdala, écarlate diamine, rhodamine, présentaient une adsorption parfaitement mesurable.

Ces deux listes diffèrent un peu, de celles qui ont été indiquées pour le verre.

29. Mesure de la surface. — Le diamètre des bulles avait été déterminé par les procédés suivants :

1° Calcul du diamètre par la loi de Tate après mesure du diamètre de l'orifice de l'ajutage avec un oculaire micrométrique.

2° Détermination du diamètre des bulles par la photographie. J'avais photographié les bulles qui s'élevaient dans le liquide après avoir mis dans le liquide lui-même une échelle divisée permettant de déterminer le grossissement photographique. Il avait été nécessaire dans ce cas, de coller sur le tube avec du baume de Canada, 2 lames de verre planes, afin de diminuer les phénomènes de réfraction.

3° Détermination du diamètre par numération des bulles, et mesure du volume total de l'air.

Ces trois méthodes ont donné des nombres parfaitement concordants. Les nombres trouvés successivement ont été :

0 cm. 29 — 0 cm. 31 — 0 cm. 30.

On pouvait ainsi calculer la surface totale des bulles, correspondant à un volume connu d'air. Cette surface était de 20 centimètres carrés par centimètre cube d'air. Ces mesures avaient été faites à la base du tube. Comme la pression de l'air dans les bulles diminue à mesure que les bulles s'élèvent dans le liquide, leur diamètre augmente. J'ai augmenté le nombre précédent de 6 0/0 pour le faire correspondre au volume des bulles dans la partie médiane du tube. J'ai admis en effet que c'était dans la moitié inférieure du tube que l'adsorption se produisait.

Dans chaque expérience, je mesurais le volume de l'air qui avait servi à la formation des bulles, j'en concluais la surface totale. La mesure des concentrations de la solution dans les différentes parties du tube permettait de

calculer la quantité de matière transportée de la partie inférieure à la partie supérieure. J'en pouvais conclure la quantité de matière adsorbée par centimètre carré de surface d'air.

Il est vraisemblable d'admettre que l'adsorption doit dépendre de la courbure de la surface. Nous n'avons pas tenu compte de cette dépendance, et nous ne nous sommes pas inquiétés de cette variation d'adsorption en fonction du rayon de courbure, vu la faible précision des expériences.

30. Résultats expérimentaux. — Violet cristallisé. Les expériences ont été faites avec des solutions dont la concentration variait entre $3,7 \cdot 10^{-3}$ et $0,64 \cdot 10^{-3}$ molécules grammes par centimètre cube. Les nombres trouvés oscillaient entre $1,06$ et $1,18 \cdot 10^{-3}$ gramme par centimètre carré.

Il semble qu'au degré de précision des expériences, l'adsorption était indépendante de la concentration entre les limites indiquées. La moyenne de 10 expériences a été de $1,1 \cdot 10^{-3}$.

L'adsorption étant constante, on peut se demander si cela ne tient pas à ce que la surface est entièrement recouverte d'une couche monomoléculaire; il semble cependant que ce ne soit pas le cas. Le poids moléculaire du violet, qui cristallise avec 8 molécules d'eau, est 551. La densité des cristaux étant de $1,06$ le volume moléculaire est 520.

Si nous retranchons de ce nombre le volume moléculaire de 8 molécules d'eau, dont la valeur est 15, d'après un travail inédit, nous trouvons, pour le volume moléculaire du violet cristallisé, 400. Le diamètre d'une molécule est alors de $8,5 \cdot 10^{-8}$. S'il y avait sur la surface absorbante solution-gaz, une couche monomoléculaire, nous aurions trouvé une adsorption limite de $8,5 \cdot 10^{-3}$ gramme centimètre carré. Or, nous avons trouvé $1,1 \cdot 10^{-3}$. Il semble donc qu'il n'y a que $1/8^e$ environ de la surface qui soit couverte de molécules. Ceci confirmerait l'opinion émise par J. PERRIN dans sa communication à la Société de Chimie Physique du 11 avril 1923.

Fuchsine. — La concentration des solutions employées a varié entre 10^{-3} et $5 \cdot 10^{-3}$ molécules grammes par centimètre cube. Ici encore l'adsorption a paru indépendante de la concentration. La moyenne des nombres trouvés est :

$$0,3 \cdot 10^{-3} \text{ gr cmq.}$$

Bleu de nuit. — La concentration des solutions employées a varié entre $5 \cdot 10^{-3}$ et $2,10^{-3}$ molécules-grammes par centimètre cube. La moyenne des déterminations a été de :

$$3,9 \cdot 10^{-3} \text{ gr cmq.}$$

Bleu de méthylène. — La concentration des solutions employées a varié entre $2 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-7}$ molgr. par centimètre cube. La moyenne des déterminations a été de :

$$0,6 \cdot 10^{-3} \text{ par cmq.}$$

Gaz carbonique. — Des expériences n'ont pu être faites avec le vert malachite et les bulles d'air. J'ai en effet constaté qu'en faisant passer des bulles d'air dans une solution de vert malachite, la coloration de la solution diminuait.

Dans le but d'éliminer une action chimique possible de l'air sur la matière colorante, quelques expériences ont été faites en faisant passer dans le liquide des bulles d'acide carbonique. Les résultats ont été les suivants :

Avec le vert malachite :

Concentration en mol. gr. par cmc.	Quantité de matière adsorbée en gr. par cmq.
2 10^{-9}	0,3 10^{-8}
5 10^{-9}	0,5 10^{-8}
10^{-8}	0,9 10^{-8}

Avec le violet cristallisé :

Concentration en mol. gr. par cmc.	Quantité de matière adsorbée en gr. par cmq.
2 10^{-9}	0,5 10^{-8}
5 10^{-9}	0,7 10^{-8}
10^{-8}	0,9 10^{-8}

Contrairement à ce qui a été trouvé avec l'air, l'adsorption semble croître avec la concentration dans le cas du gaz carbonique.

On voit que les quantités de matière adsorbée par centimètre carré sont plus faibles que dans le cas des surfaces solides. Dans ces conditions, la précision des expériences est moins grande, car la comparaison colorimétrique des solutions est moins précise et les nombres trouvés résultent d'un grand nombre de mesures.

Quelques expériences faites avec d'autres matières colorantes ont donné des résultats du même ordre de grandeur.

31. Adsorption en présence de saponine. — Dans le but de me rendre compte de l'influence que pourrait avoir sur l'adsorption la présence dans la solution d'une matière abaissant beaucoup la tension superficielle, j'ai fait quelques expériences en dissolvant dans la solution de matière colorante une petite quantité de saponine.

J'ai obtenu avec le violet cristallisé les résultats suivants :

Concentration en mol. gr. par cmc.		Quantité de matière adsorbée en gr. par cmq.	
5	10^{-9}	0,1	10^{-8}
	10^{-9}	0,33	10^{-8}
	10^{-8}	0,65	10^{-8}
5	10^{-8}	2,6	10^{-8}
	10^{-7}	5,6	10^{-8}

Les nombres trouvés sont plus grands que précédemment, et les expériences semblent donner des résultats beaucoup plus réguliers et croissants avec la concentration.

Avec une solution de bleu de méthylène contenant de la saponine, j'ai trouvé :

Concentration en mol. gr. par cmc.		Quantité de matière adsorbée en gr. par cmq.	
5	10^{-9}	0,6	10^{-8}
5	10^{-8}	3,4	10^{-8}
5	10^{-7}	18	10^{-8}

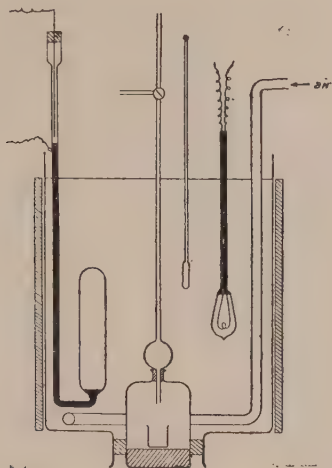
Dans ce cas, la différence des résultats obtenus entre la solution pure de bleu de méthylène et la solution contenant de la saponine est beaucoup plus grande que dans le cas du violet cristallisé, et les résultats semblent également plus réguliers. Ces résultats se rapprochent de ceux obtenus pour le verre. La saponine en effet s'accumule sur la surface et forme une peau, qui peut, sans doute, être comparée à une surface solide.

MESURE DE LA TENSION SUPERFICIELLE

Il fallait maintenant déterminer la courbe de variation de la tension superficielle des solutions en fonction de la concentration. Comme il s'agit de solutions très étendues, la variation de la tension superficielle est extrêmement faible. J'ai donc adopté, pour la mesure de la tension superficielle, une méthode, qu'on sait ne pas donner de résultat exact pour les valeurs absolues, mais que j'ai estimé pouvoir donner des valeurs relatives suffisamment précises dans le cas de très faibles variations. C'est la méthode du poids des gouttes tombantes. Il m'a semblé que seule, cette méthode était suffisamment sensible pour pouvoir être utilisée dans le cas présent.

32. Dispositif expérimental. — Pour faire cette détermination, qui porte sur des différences très faibles, il fallait se mettre très soigneusement à l'abri des variations de température. L'appareil avait la disposition suivante : (v. fig. p. 29).

Une pipette, dont le bord inférieur était soigneusement rodé, contenait la solution à expérimenter. Cette pipette était fermée à la partie supérieure par un robinet à 3 voies, permettant par aspiration de remplir la pipette de liquide, puis par rotation du robinet de le laisser écouler très lentement en permettant une très faible rentrée d'air, par l'intermédiaire d'un long tube capillaire dans lequel l'air se déplace très lentement,.



La partie inférieure de la pipette était fixée à l'aide d'un bouchon dans la tubulure d'une petite cloche fermée à sa partie inférieure par un large bouchon, sur lequel reposait le godet, dans lequel on recueillait les gouttes de liquide. Ce godet était pesé avant et après l'expérience. Un papier humide placé à l'intérieur de la cloche assurait un état hygrométrique de l'air suffisant pour éviter l'évaporation de la solution.

Tout ce dispositif était fixé dans une cuve d'eau constituée par un bocal renversé, dont on avait coupé le fond ; la petite cloche était fixée dans le goulot du bocal. Ce bocal était calorifugé par du feutre, qui ne présentait que deux petites fenêtres permettant d'observer l'écoulement des gouttes.

L'eau de ce bocal était agitée par un courant d'air s'échappant à la partie inférieure par une couronne percée de petits trous. Une petite lampe électrique dont le courant pouvait être interrompu par un relai permettait de chauffer l'eau. Ce relai était commandé par un régulateur de température, constitué par une masse d'une centaine de grammes de toluène, dont la dilatation poussait un index de mercure, qui venait en contact avec un fil de platine. Ce régulateur avait été calculé de manière à ouvrir ou fermer le circuit du relai pour des variations de température d'un 100° de degré.

J'avais vérifié à l'aide d'un thermomètre très sensible que, malgré l'influence d'un courant d'air créé par l'ouverture d'une fenêtre du laboratoire, la variation de température de ce thermostat n'excédait pas 2/100 de degré. A ce point de vue

l'appareil fonctionnait parfaitement, à condition qu'on prit la précaution de maintenir très propre la surface du mercure, qui venait en contact avec le fil de platine, les très petites étincelles, qui se produisaient au moment de la rupture du courant, amenant une oxydation du mercure.

La température de ce thermostat était réglée à environ 10 degrés au-dessus de la température ambiante du laboratoire; elle était, dans la plupart de nos expériences, d'environ 27°.

J'ai admis que la tension superficielle de l'eau pure était de 75 dynes centimètre et que la variation des tensions était exactement proportionnelle à la variation du poids des gouttes. Je faisais écouler dans chaque expérience environ 100 gouttes soigneusement comptées et pesées en fin d'expérience.

En général, pour chaque concentration de solution, j'ai fait cinq déterminations, dont j'ai pris la moyenne. Ces moyennes résultaient d'expériences qui, individuellement, donnaient des poids différents les uns des autres de moins de 1/3000. Je pouvais donc espérer une précision un peu supérieure à ce chiffre sur le résultat final. En outre, les courbes des variations des tensions superficielles en fonction de la concentration, résultent d'un grand nombre de déterminations.

On sait que le poids des gouttes dépend de leur vitesse de formation. Dans une expérience préalable faite avec de l'eau, j'avais déterminé le poids des gouttes en fonction de la durée d'écoulement.

J'ai été conduit, pour qu'une très petite variation de durée n'ait pas d'influence notable sur la valeur de la tension superficielle, à avoir des durées de formation des gouttes extrêmement longues. La durée d'écoulement de 100 gouttes était d'environ 30 minutes, et l'emploi d'un même tube capillaire, permettant la rentrée d'air dans toutes les expériences, provoquait l'écoulement d'une centaine de gouttes toujours dans le même temps, à une vingtaine de secondes près.

33. Résultats des mesures. *Tension superficielle des solutions de violet cristallisé.* — Les résultats expérimentaux sont résumés par la courbe ci-jointe :

En portant en abscisses les logarithmes des concentrations moléculaires, et en ordonnées la tension superficielle, on constate que tous les points se placent sur une courbe, qu'on peut assimiler à une droite dans l'intervalle des concentrations utilisées.

La tension superficielle peut être représentée en fonction de la concentration par la formule

$$\sigma_{\text{eau}} - \sigma_{\text{sol}} = a + b \log_{10} C \quad \text{avec} \quad b = 1,01.$$

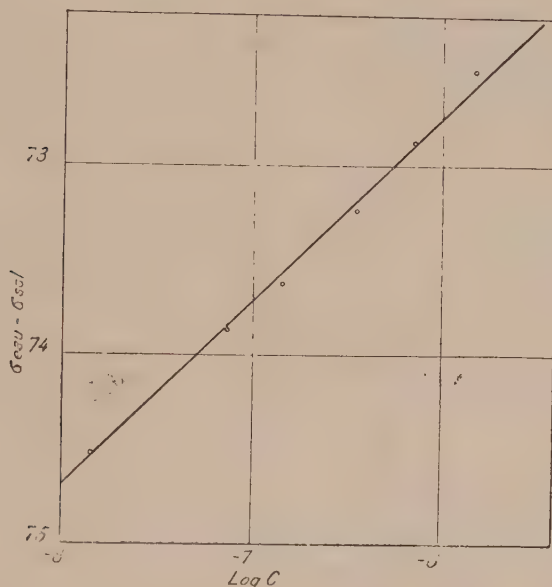
Si nous calculons la dérivée de la tension superficielle par rapport à la concentration, et si nous introduisons cette valeur dans la formule de GIBBS, donnant la quantité de matière adsorbée, nous constatons que cette quantité de matière adsorbée est indépendante de la concentration de la solution. C'est bien ce qui résulte des nombres, qui ont été donnés précédemment pour les mesures directes d'adsorption.

Nous pouvons maintenant faire le calcul numérique de cette quantité de matière adsorbée.

$$\frac{d\sigma}{dc} = \frac{0,43b}{C}$$

d'où, en remplaçant dans la formule de GIBBS

$$U = \frac{0,43b}{RT} = \frac{0,43b}{2,4 \cdot 10^{10}} = 0,18b \cdot 10^{-10}.$$



En remplaçant b par sa valeur et en multipliant par le poids moléculaire 407 du violet cristallisé, on a :

$$U = 0,80 \cdot 10^{-8}.$$

Nous voyons que le nombre ainsi obtenu est plus faible que le nombre trouvé directement ($1,10 \cdot 10^{-8}$).

Une autre série d'expériences a donné pour b la valeur 1,25, qui conduit pour U à la valeur $0,91 \cdot 10^{-8}$, plus près de la valeur trouvée directement ($1,1 \cdot 10^{-8}$).

Ces différences sont grandes, mais vu la difficulté des mesures d'adsorption et des mesures de tension superficielle pour des solutions aussi étendues, il semble qu'elles puissent rentrer dans les erreurs expérimentales.

Tension superficielle des solutions de bleu de méthylène. — Les résultats des mesures de tension superficielle des solutions de bleu de méthylène sont résumés dans le tableau suivant :

Concentration en mol. gr. par cmc.	Logarithmes	Tension superficielle $\sigma_{\text{eau}} - \sigma_{\text{sol}}$
5 10^{-8}	$\overline{8,69}$	0,1
10^{-7}	$\overline{7}$	0,32
2 10^{-7}	$\overline{7,301}$	0,46
10^{-6}	$\overline{6}$	0,62

Dans ce cas encore, nous constatons que nous obtenons à peu près une droite en portant en abscisses les logarithmes des concentrations et en ordonnées les tensions superficielles. Ces deux quantités peuvent être reliées par la même formule que dans le cas précédent avec la valeur suivante pour la constante b :

$$b = 0,62.$$

Comme pour le cas du violet cristallisé, ceci confirme que la quantité de matière adsorbée est indépendante de la concentration. Calculons la valeur numérique de l'adsorption :

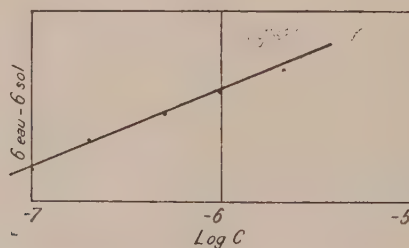
$$U = 0,18 \, b \, 10^{40}.$$

En remplaçant b par sa valeur et en multipliant par le poids moléculaire 319 on a :

$$U = 0,35 \, 10^{-8}.$$

Ce nombre est notablement inférieur à celui trouvé par mesure directe $0,6 \, 10^{-8}$.

Tension superficielle des solutions de fuchsine. — Les résultats expérimentaux sont résumés par la courbe suivante.



Les conclusions sont exactement les mêmes que pour les deux matières colorantes précédentes. La valeur de la constante b est 0,41 et par un calcul conduit de la même façon, nous trouvons que la quantité de matière adsorbée est de :

$$U = 0,24 \, 10^{-8}.$$

Nous constatons ce cas que cette valeur concorde assez bien avec celle obtenue directement $0,3 \, 10^{-8}$.

Tension superficielle de solutions de vert malachite. — Les résultats sont :

Concentration en mol. gr. par cmc.	Logarithme	Différence $\sigma_{\text{eau}} - \sigma_{\text{sol}}$	Logarithme
5 10^{-9}	$\overline{9},70$	0,137	$\overline{1},136$
10^{-8}	$\overline{8}$	0,166	$\overline{1},220$
5 10^{-8}	$\overline{8},70$	0,505	$\overline{1},698$
10^{-7}	$\overline{7}$	0,874	$\overline{1},940$
5 10^{-7}	$\overline{7},70$	1,949	$\overline{0},28$
10^{-6}	$\overline{6}$	4,044	$\overline{0},60$

Dans ce cas, les résultats sont mieux représentés par la formule

$$\sigma_{\text{eau}} - \sigma_{\text{sol}} = aC^b.$$

On obtient ici

$$b = 0,68 \quad \text{et} \quad \frac{d\sigma}{dc} = \frac{b}{C} (\sigma_{\text{eau}} - \sigma_{\text{sol}})$$

Et en remplaçant dans la formule de GIBBS on a

$$U = \frac{b}{RT} (\sigma_{\text{eau}} - \sigma_{\text{sol}}).$$

Pour avoir le poids en grammes, il faut multiplier par le poids moléculaire 364

$$U = \frac{0,68}{2,4 \cdot 10^{10}} 364 (\sigma_{\text{eau}} - \sigma_{\text{sol}}) = 1,10^{-8} (\sigma_{\text{eau}} - \sigma_{\text{sol}}).$$

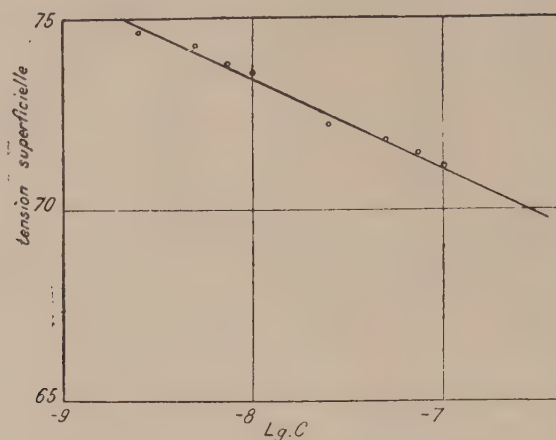
On obtient alors les valeurs suivantes pour l'adsorption

Concentration en mol. gr. par cmc.	Adsorption
5 10^{-9}	0,13 10^{-8}
10^{-8}	0,16 10^{-8}
10^{-7}	0,87 10^{-8}
10^{-6}	4 10^{-8}

Ces nombres sont notablement inférieurs à ceux trouvés directement.

Tension superficielle des solutions de bleu de nuit. — Les résultats des mesures de tension superficielle des solutions de bleu de nuit sont représentés par la courbe :

On constate que les nombreux points déterminés se placent convenablement sur une droite, si on porte en abscisse le logarithme des concentrations et en ordonnée la tension superficielle de la solution.



La relation entre la tension superficielle et la concentration de la solution est donc

$$\sigma_{\text{eau}} - \sigma_{\text{sol}} = a + b \log C$$

avec $b = 2,5$. L'adsorption a pour valeur :

$$U = 0,175 \quad 2,5 \quad 535 \quad 10^{-10} = 2,27 \cdot 10^{-8}$$

nombre plus petit que celui trouvé directement ($3,9 \cdot 10^{-8}$).

On peut constater que l'influence du bleu de nuit sur la tension superficielle est beaucoup plus grande que pour les autres matières colorantes. L'adsorption est aussi beaucoup plus forte. Corrélativement d'ailleurs la solution de bleu de nuit mousse, par agitation, beaucoup plus que les solutions précédemment étudiées.

Incidemment, nous remarquerons que les solutions de matières colorantes moussent, par agitation, d'autant plus que l'adsorption est plus forte, ce qui est conforme à l'opinion admise sur les causes de la stabilité des mousses.

Les solutions pour lesquelles nous n'avons pas pu déterminer d'adsorption, ne moussent pas du tout par agitation. C'est une vérification qualitative de l'échec obtenu dans les mesures d'adsorption pour ces solutions.

34. Conclusion. — La formule de GIBBS semble devoir donc être considérée comme exacte, bien que les vérifications expérimentales soient médiocres.

Il semble qu'on puisse attribuer les différences entre les nombres trouvés par mesure directe et les nombres calculés, aux erreurs expérimentales, qui sont grandes, sans qu'il soit possible de les évaluer.

LEWIS, qui avait également tenté la vérification de cette formule, avait obtenu des résultats très notablement moins bons que les nôtres.

35. Adsorption sur les mousses. — J'ai pensé qu'il y aurait lieu d'essayer de mesurer l'adsorption avec des solutions moussant beaucoup.

L'adsorption de ces solutions doit en effet être très forte. Dans ce cas sont les solutions de savon, d'oléate de soude, ou les solutions de sels des acides biliaires, telles que glycocollate ou taurocollate de soude.

Les expériences qualitatives montrent que le phénomène d'adsorption est beaucoup plus compliqué, dans le cas de ces sels, que pour les substances sur lesquelles ont porté mes expériences.

L'action des deux ions est en effet extrêmement différente. Il suffit pour s'en rendre compte de faire l'expérience qualitative suivante : (J. PERRIN, *Ann. de Chim. et Phys.*, 1913).

Un petit vase contenant une solution d'oléate de soude ou de glycocollate de soude, est placé au milieu d'un grand cristalliseur. On fait arriver par un tube de verre des bulles d'air dans la solution, qui mousse très abondamment. La mousse déborde du petit vase et tombe dans le grand cristalliseur.

Après avoir fait passer l'air pendant quelque temps, une partie de la solution se trouve dans le grand cristalliseur. Quelques gouttes de tournesol, mises dans les deux parties, ainsi séparées, de la solution, montrent que la partie, qui est restée dans le petit vase est devenue fortement alcaline, alors que la partie, qui a débordé avec la mousse, est acide. Il y a donc eu séparation des deux ions et l'étude de l'adsorption devrait être beaucoup plus détaillée que dans les cas précédents.

Je n'ai malheureusement pas pu faire l'expérience quantitative, car je n'ai pas trouvé de procédé de dosage assez sensible pour permettre le titrage des solutions très étendues d'oléate de soude ou de glycocollate de soude.

CHAPITRE IV

ADSORPTION SUR UNE SURFACE DE MERCURE

Dans les expériences précédentes, j'ai déterminé l'adsorption d'une solution sur une surface solide et sur la surface libre ; il restait à déterminer l'adsorption sur une surface liquide.

J'ai pensé qu'il était possible de déterminer l'adsorption d'une solution sur une surface de mercure. Nous devons, encore dans ce cas, pouvoir vérifier la formule de GIBBS.

36. Mesure de l'adsorption. — L'appareil employé était construit de la façon suivante :

Un grand tube vertical, d'environ 1 m. 20, plein de solution, était séparable en 3 parties, comme celui employé pour l'étude avec les bulles d'air.

Des gouttes de mercure, provenant d'un récipient, s'écoulaient dans le tube à la partie supérieure. L'adsorption devait se produire dans la partie supérieure du tube et les gouttes en se résolvant à la partie inférieure dans la masse du mercure devaient libérer la matière adsorbée. La solution devait donc s'appauvrir en haut et s'enrichir en bas. C'est bien ce qu'une expérience qualitative très rapide m'a permis de constater.

La partie inférieure du tube était contournée en forme de siphon de manière à ce que le mercure, qui arrivait, pu s'écouler à l'extérieur, sans entraîner de solution.

J'avais déterminé la surface d'une goutte en en pesant un nombre connu, recueilli dans un petit vase ; je pouvais donc ainsi connaître la surface totale du mercure s'écoulant sous forme de gouttes, en fonction du poids total écoulé.

Comme vérification, j'avais recueilli quelques gouttes de mercure sur une lame de verre, et j'en avais mesuré soigneusement, au microscope, le diamètre. Les deux mesures se sont trouvées concordantes, et j'avais conclu, qu'avec le tube dont je me suis servi, la surface par gramme de mercure



était de 1,96 cm³. Le volume total du liquide employé dans les expériences était de 100 centimètres cubes.

Les volumes des 4 portions, en lesquelles était séparé le liquide pour le dosage, étaient de :

Partie supérieure.....	22 cmc.
Première partie du tube vertical.....	25 —
Deuxième partie du tube vertical.....	30 —
Partie inférieure.....	23 —

Le poids du mercure employé dans les diverses expériences variait entre 300 et 1 500 grammes.

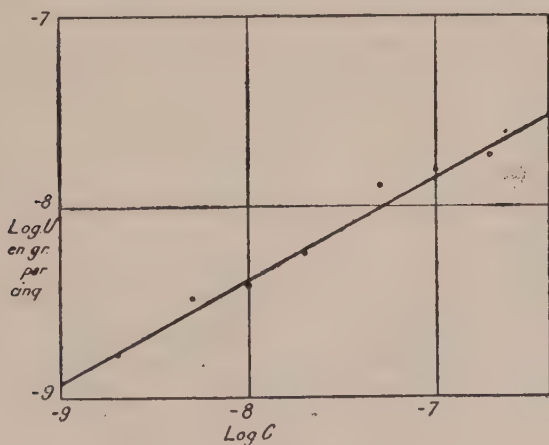
37. Résultats. — Des expériences ont été faites avec des solutions de violet cristallisé, de bleu de méthylène, et de fuchsine.

Avec les solutions de violet cristallisé et de bleu de méthylène, j'ai trouvé que l'adsorption était indépendante de la concentration dans les limites de mes expériences (10^{-8} à $2 \cdot 10^{-7}$ molgr. par centimètre cube). La moyenne des nombres a été de :

1,6 10^{-8} pour le violet cristallisé

1,3 10^{-8} pour le bleu de méthylène

Par contre, pour la fuchsine, l'adsorption dépend de la concentration.



Si on trace une courbe en portant en abscisses les logarithmes des concentrations et en ordonnées les logarithmes des quantités adsorbées, les points se placent à peu près sur une droite (v. fig. p. 37). L'adsorption est donc reliée à la concentration par la formule de Freundlich.

38. Mesure de la tension superficielle du mercure en présence de solutions.

— Dans un petit godet contenant la solution plongeait un tube fin, par lequel on

faisait arriver du mercure de façon à provoquer l'écoulement, sous forme de gouttes, en comprimant très lentement avec une poire en caoutchouc, serrée par une vis, de l'air, sur la surface de mercure à l'autre extrémité du tube ; on faisait environ 50 gouttes de mercure.

Comme pour la tension superficielle de l'eau, on avait déterminé le poids des gouttes en fonction de la durée d'écoulement et on a pu constater que, lorsque l'écoulement était assez lent pour que la formation d'une goutte dure environ 40 secondes, l'influence de la vitesse d'écoulement devenait négligeable. On s'est donc arrangé dans toutes ces expériences pour avoir des durées d'écoulement de cet ordre, et en tout cas, de manière à ce que, dans les expériences d'une même série, la durée d'écoulement totale soit la même à quelques secondes près.

On pesait ensuite après l'avoir séché, le mercure écoulé ; on en déduisait le poids d'une goutte.

J'ai admis, comme précédemment, que le rapport des tensions superficielles était égal au rapport du poids des gouttes, ce qui semble légitime étant donné les faibles différences de tension superficielle qu'il y avait lieu de mesurer.

Je vérifiais soigneusement la régularité de l'écoulement des gouttes en notant les durées d'écoulement de 5 en 5 gouttes. Les expériences ont été moins régulières que dans le cas des gouttes d'eau. Les différences entre les diverses mesures individuelles, pour une même solution, étaient cependant inférieures au millième. L'une des raisons qui limitait la précision, est la vibration de la table sur laquelle était placé l'appareil. J'avais cependant pris la précaution de le placer sur des cales en caoutchouc, mais on pouvait constater quelquefois les vibrations des gouttes en formation, qui se détachaient alors prématurément. Quoi qu'il en soit, les résultats obtenus sont indiqués dans les tableaux suivants.

J'ai admis pour la tension superficielle du mercure en contact avec l'eau, le nombre 370 C. C. S.

39. Résultats et calculs. — Les résultats obtenus avec les solutions de violet cristallisé sont les suivants :

Concentration de la solution		Différence de tension avec l'eau $\sigma_{\text{eau}} - \sigma_{\text{sol}}$
2	10^{-7}	3,4
5	10^{-7}	7,2
	10^{-6}	11,4
2	10^{-6}	19

Les résultats sont convenablement représentés par la formule :

$$\sigma_{\text{eau}} - \sigma_{\text{sol}} = aC^b$$

avec

$$b = 0,72.$$

Il en résulte que la quantité de matière adsorbée dépend de la concentration, ce qui est en contradiction avec l'expérience directe.

La quantité de matière adsorbée est alors donnée par la formule.

$$U = \frac{0,72 \cdot 409}{2,4 \cdot 10^{10}} (\sigma_{\text{eau}} - \sigma_{\text{sol}}) = 1,2 \cdot 10^{-8} (\sigma_{\text{eau}} - \sigma_{\text{sol}}).$$

L'adsorption calculée par cette formule pour la concentration $2 \cdot 10^{-7}$ molgr. par centimètre cube est $4 \cdot 10^{-8}$ alors que l'adsorption trouvée par mesure directe est $1,6 \cdot 10^{-8}$.

Les résultats avec la solution de bleu de méthylène sont :

Concentration en mol. gr. par litre		$\sigma_{\text{eau}} - \sigma_{\text{solution}}$
2	10^{-7}	2,24
	10^{-7}	8,8
	10^{-6}	21
2	10^{-6}	22,4
	10^{-5}	34,7

Les points se placent bien sur une droite si on porte en abscisse le logarithme de la concentration et en ordonnée la tension superficielle ; les résultats sont bien représentés par la formule :

$$\sigma_{\text{eau}} - \sigma_{\text{sol}} = a + b \log_{10} C$$

avec :

$$b = 16.$$

D'où pour la valeur de l'adsorption :

$$U = 9,4 \cdot 10^{-8}.$$

Nous trouvons ici un nombre indépendant de la concentration, comme l'avait indiqué la mesure directe, mais sa valeur numérique est $9,4 \cdot 10^{-8}$ au lieu de $1,3 \cdot 10^{-8}$ trouvée par mesure directe.

Les résultats avec les solutions de fuchsine sont :

Concentration en mol. gr. par litre		$\sigma_{\text{eau}} - \sigma_{\text{solution}}$
2	10^{-8}	6,15
	10^{-8}	9,69
5	10^{-7}	12,50
	10^{-7}	17,80
5	10^{-7}	24,4
	10^{-6}	26,6

Les résultats expérimentaux sont bien représentés par la formule :

$$\sigma_{\text{eau}} - \sigma_{\text{sol}} = aC^b,$$

Dans laquelle $b = 0,40$.

Donc, le poids moléculaire étant de 337, l'adsorption doit être

$$U = 0,56 \cdot 10^{-8} (\sigma_{\text{eau}} - \sigma_{\text{sol}}).$$

Conformément à ce qui avait été trouvé par la mesure directe, l'adsorption dépend de la concentration.

Pour une solution de concentration :

$2 \cdot 10^{-8}$ l'adsorption calculée est $3,4 \cdot 10^{-8}$ au lieu de $0,57 \cdot 10^{-8}$ trouvé directement

10^{-7} l'adsorption calculée est $7 \cdot 10^{-8}$ au lieu de $1,5 \cdot 10^{-8}$ trouvé directement.

Dans ce cas encore, les nombres calculés à partir de la tension superficielle sont plus grands que ceux trouvés par mesure directe.

40. Conclusion. — Dans tous les cas étudiés de l'adsorption sur le mercure, les nombres calculés à partir de la tension superficielle sont notablement plus grands que ceux trouvés par mesure directe. Nous ne pouvons donc tirer de conclusion sur la validité de la formule de GIBBS. Des expériences plus précises seraient nécessaires, mais il semble cependant qu'on puisse admettre comme probable la validité de la formule de GIBBS. Car il est possible de mettre les divergences obtenues au compte des erreurs expérimentales.

RESUMÉ

Je me suis proposé dans cette étude de déterminer, dans le cas de substances dissoutes, les valeurs de la quantité de matière adsorbée par unité de surface adsorbante. Les nombres trouvés sont tous de l'ordre de 10^{-8} grammes par centimètre carré.

La couche adsorbée n'est donc pas constituée par un film mono-moléculaire continu, qui correspondrait à une adsorption en gros dix fois plus importante.

L'adsorption sur des parois solides dépend de la concentration de la solution. Les résultats sont bien représentés par la formule de M. J. PERRIN. La formule de Freundlich n'est satisfaisante, que dans les cas où les mesures ont été faites avec des solutions, dont la concentration a varié dans un faible intervalle ; mais dans ce cas toute courbe peut être confondue avec sa tangente. Il semble donc hors de doute que, dans les cas expérimentés, c'est la formule de M. J. PERRIN qui doit être adoptée pour rendre compte des résultats, à l'exclusion de celle de Freundlich.

Par contre, pour l'adsorption sur la surface libre de la solution, j'ai trouvé une valeur limite indépendante de la concentration, indiquant que la surface était saturée, ce dont rend compte la formule de M. J. PERRIN et non celle de FREUNDLICH.

J'ai essayé de vérifier la formule de GIBBS reliant la quantité de matière adsorbée à la tension superficielle. La vérification, quoique médiocre, semble cependant permettre de conclure à la validité de la formule, les écarts pouvant rentrer dans les erreurs expérimentales.

J'ai également déterminé l'adsorption sur une surface de mercure en contact avec la solution et j'ai également essayé de vérifier la formule de GIBBS dans ce cas. Les vérifications ont été moins satisfaisantes que dans le cas précédent, mais les erreurs expérimentales étaient certainement beaucoup plus grandes.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.....	3
1. Description du phénomène.....	3
2. Adsorption et absorption.....	3
3. Lois générales de l'adsorption.....	4
4. Expériences quantitatives.....	5
5. But de la présente étude.....	6

CHAPITRE PREMIER. — *Adsorption de matières colorantes sur une surface solide*

6. Première méthode, dispositif expérimental..	7
7. Titrage des solutions.....	8
8. Précision des expériences.....	9
9. Adsorption du violet cristallisé.....	9
10. Vitesse d'adsorption.....	10
11. Influence de l'acidité.....	12
12. Influence de la température.....	12
13. Adsorption du bleu de méthylène.....	13
14. Adsorption de la fuchsine.....	14
15. Deuxième méthode, dispositif expérimental.	15
16. Résultats et comparaisons.....	16
17. Résultats généraux.....	17
18. Adsorption en solution alcoolique.....	17
19. Adsorption sur la silice.....	17
20. Adsorption sur papier d'étain.....	18
21. Adsorption sur la gomme gutte.....	18

CHAPITRE II. — *Adsorption des sels métalliques sur une surface solide*

22. Choix du sel.....	19
23. Dosage du chlorure de sodium.....	20
24. Résultats.....	21
25. Influence de la température.....	22
26. Adsorption d'ions.....	23

CHAPITRE III. — *Adsorption sur la surface libre*

27. Formule de Gibbs.....	23
28. Mesure de l'adsorption, dispositif expérimental.....	23
29. Mesure de la surface adsorbante.....	25

	Pages
30. Résultats.....	26
31. Adsorption en présence de saponine.....	27
32. Mesure de la tension superficielle, dispositif expérimental.....	28
33. Résultats et calculs	30
34. Conclusion	34
35. Adsorption sur les mousses	35

CHAPITRE IV. — *Adsorption sur une surface de mercure*

36. Mesure de l'adsorption.....	36
37. Résultats.....	37
38. Mesure de la tension superficielle.....	37
39. Résultats et calculs.....	38
40. Conclusion	40
<i>Résumé</i>	40

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

APPLICATION DE LA CALORIMÉTRIE

A L'ÉTUDE DES RÉACTIONS

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 10 Mars 1924.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

P. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. APPELL.

IMPRIMERIE DES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE, 49, Boulevard Saint-Michel, Paris. — 834.
